

## Preparation of zeolites

Patent Number: US4404175  
 Publication date: 1983-09-13  
 Inventor(s): SCHLIMPER HANS-ULRICH (DE); MAROSI LASZLO (DE); SCHWARZMANN MATTHIAS (DE); STABENOW JOACHIM (DE)  
 Applicant(s): BASF AG (DE)  
 Requested Patent: DE3021580  
 Application Number: US19810268379 19810529  
 Priority Number (s): DE19803021580 19800607  
 IPC Classification: C01B33/28  
 EC Classification: B01J29/28; B01J29/40; C01B33/28B10; C01B33/28B12; C01B35/10A; C07C1/20+11/02; C07C1/20+15/00  
 Equivalents: CA1166233, EP0041621, B1, US4551321

### Abstract

A process for the preparation of zeolites of the ZSM-5 structural type from a mixture of SiO<sub>2</sub> and Al(OH)<sub>3</sub> by hydrothermal crystallization in an aqueous amine solution, in the absence of alkali, at from 100 DEG to 200 DEG C., wherein the crystallization is carried out in the presence of a triamine, tetraamine and/or higher amine and the reaction mixture is formulated to have an SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio defined by an equation which involves the chain length and number of amine groups of the amine employed, as well as to have certain molar ratios of H<sub>2</sub>O/amine and amine/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

## Description

The present invention relates to a process for the preparation of zeolites of the ZSM-5 structural type. Zeolites of the A-type, X-type, Y-type and mordenite type have become very important in industry, where they are employed as ion exchangers, molecular sieves and catalysts. Industrial processes such as catalytic cracking and hydrogenating cracking of hydrocarbons are carried out with zeolite catalysts. Recently, zeolites of the ZSM-5 type have become of increasing interest, for example for reactions such as the conversion of methanol to aromatics and/or olefins.

Zeolites are crystalline silicates, in particular aluminosilicates. To prepare aluminosilicate zeolites, reactive SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> starting materials are subjected to hydrothermal crystallization in the presence of strong bases. The strong bases employed in the conventional processes are as a rule alkali metal hydroxides or alkaline earth metal hydroxides or quaternary nitrogen bases or phosphorus bases, either individually or as mixtures with one another.

Zeolites of the ZSM-5 type were first prepared from mixtures of reactive SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by hydrothermal crystallization in the presence of tetrapropylammonium ions and sodium ions (U.S. Pat. No. 3,702,886). A disadvantage of this method of synthesis is that it employs quaternary nitrogen bases which are difficult to obtain and that the alkali metal cations have to be replaced by other cations in order to arrive at the catalytically active form. It is known that only a particularly expensive ion exchange succeeds in removing the alkali metal ions from the cavities of ZSM-5 (German Laid-Open Application DOS 2,442,240).

Accordingly, the further development of the synthesis of zeolites of the ZSM-5 type was aimed at

overcoming the above disadvantages. Processes where primary amines or diamines are used in conjunction with an alkali in place of the quaternary nitrogen bases have already been employed to prepare zeolites of the ZSM-5 type; these known processes are described in German Laid-Open Applications DOS 2,442,240, DOS 2,817,575 and DOS 2,817,576. A feature of all these processes is, however, that the synthesis still involves the presence of alkali metal ions.

It is an object of the present invention to provide a process whereby cheap starting materials can be used to synthesize novel catalytically active zeolites which are formed in an Na-free form and can therefore be employed as catalysts directly or at most after a simple calcination, but without prior ion exchange.

We have found that this object is achieved by a process for the preparation of zeolites of the ZSM-5 structural type from a mixture of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  by hydrothermal crystallization in an aqueous amine solution, in the absence of alkali, at from 100 DEG to 200 DEG C., wherein the crystallization is carried out in the presence of a triamine, tetraamine and/or higher amine and the reaction mixture is formulated to have an  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio which depends on the chain length LR and number of amine groups n of the amine employed and is from ##EQU1## as well as to have an  $\text{H}_2\text{O}/\text{amine}$  molar ratio of from 0.4 to 100 and an  $\text{amine}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio of from 5 to 400.

The process according to the invention is advantageously carried out in the presence of an organic amine which has a substantially lower basicity than an alkali or a quaternary nitrogen base, for example dipropylenetriamine, dihexamethylenetriamine, diethylenetriamine or triethylenetetramine, or in the presence of a mixture of such amines. The  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio is varied at the same time in the characteristic manner defined by the above equation.

The H-form of the zeolite can be obtained in a simple manner by removing the amine component.

The present invention also relates to the use of the zeolites prepared according to the invention, in particular in their H-form, as catalysts for the conversion of alcohols and/or dialkyl ethers to olefins and/or aromatics.

In the process according to the invention, a mixture of a reactive  $\text{SiO}_2$ , such as pyrogenic silica (Aerosil) and active aluminum oxide, for example freshly precipitated  $\text{Al}(\text{OH})_3$  can be crystallized under hydrothermal conditions in the presence of an organic triamine, tetraamine or more highly condensed amine, at from 100 DEG to 200 DEG C., especially from 140 DEG to 170 DEG C. The concentration of the aqueous amine solution should be advantageously from 10 to 70%, especially from 40 to 60%.

The aluminum can also be wholly or partially replaced by other trivalent elements, especially boron and/or iron. The incorporation of boron into the crystal lattice manifests itself in a shift of the d-values of the X-ray diffraction lines toward lower values.

In an advantageous embodiment of the process according to the invention, a reaction mixture of  $\text{SiO}_2$  and aluminum oxide or hydroxide or of their sodium-free intermediates is prepared in the ratio stated above and is then heated in an aqueous amine solution for from 2 to 8 days at from 100 DEG to 200 DEG C., preferably from 1 to 4 days at from 140 DEG to 170 DEG C. under autogenous pressure. The zeolite thus produced as a rule contains substantial amounts of the amine employed, occluded in the intracrystalline pores. This amine can be removed from the pores by, for example, combustion, resulting in the catalytically active hydrogen form.

Advantageously, the mother liquor is entirely or partially re-used for the preparation of fresh zeolite. Table 1 below shows the maximum and minimum  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio calculated from the chain length of the amine used, in accordance with the equations given above, in comparison with the results of the actual crystallization experiments).

---

LR (A)

experimentscrystallizationratio in  
the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$   
Product

---

Triethylenetetramine  
 13.4  
 19.9 99.4 15 amorphous  
 23 ZSM-5  
 90 ZSM-5  
 120 ZBM-30  
 Diethylenetriamine  
 9.4 20.3 101.5 23 ZSM-5  
 100 ZSM-5 and  
 ZBM-30  
 Dihexamethylenetriamine  
 20 37.4 187 40 ZSM-5  
 160 ZSM-5  
 Dipropylenetriamine  
 12 24.6 123 28 ZSM-5  
 60 ZSM-5  
 Propylenediamine  
 6.7 24.7 123.5 15 Ferrierite  
 25 ZSM-5  
 70 ZSM-5  
 100 ZBM-30 and  
 ZSM-5  
 150 ZBM-30

---

#### EXAMPLE 1

101 g of Aerosil and freshly precipitated  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (prepared from 49 g of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  by precipitation with ammonia) are introduced into 1,200 g of 50% strength dipropylenetriamine solution. The mixture is then stirred until it is homogeneous, after which it is heated for 7 days at 170 DEG C. in a steel autoclave. A crystalline product is filtered off, washed and dried at 100 DEG C. According to X-ray analysis, it consists of well-crystallized aluminum zeolite of the Pentasil type.

#### EXAMPLE 2

Using the method described in Example 1, 101 g of  $\text{SiO}_2$  and the amount of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  corresponding to the particular  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio are treated hydrothermally in 1,200 g of 50% strength amine solution for 7 days at 170 DEG C. The amine used, the  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio and the character of the product obtained are shown in Table 2.

TABLE 2

---

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio	Product
---	---------

---

Dipropylenetriamine	
20 amorphous	
26 ZSM-5	
60 ZSM-5	
Dihexamethylenetriamine	
40 ZSM-5	
160 ZSM-5	
6000 ZBM-30	
Triethylenetetramine	
22 ZSM-5	
90 ZSM-5	
pure $\text{SiO}_2$	
ZBM-30	
Diethylenetriamine	

23 ZSM-5  
100 ZSM-5 and  
ZBM-30

---

### EXAMPLE 3

100 g of Aerosil and 60 g of boric acid are introduced into 1,200 g of 50% strength triethylenetetramine solution. The mixture is then stirred until homogeneous, after which it is heated for 7 days at 170 DEG C. in a steel autoclave. The product is filtered off, washed and dried. According to X-ray analysis, it consists of a well-crystallized boron zeolite. The SiO<sub>2</sub> /B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> ratio in the product is 24.

### EXAMPLE 4

100 g of the zeolite obtained with the aid of triethylenetetramine in Example 2 and having an Si/Al ratio of 22 are mixed with boehmite, and the mixture is converted to 1 mm extrudates. The zeolite content of the extrudates is 65% by weight. 20 g of the product obtained are introduced, as the catalyst, into a continuous-flow reactor, and the activity of the catalyst in converting methanol to olefins is tested. Preparation of olefins from methanol.

Methanol containing 75% by weight of water is passed over the catalyst at 330 DEG C. The throughput is 360 g of solution/h, and 20 g of catalyst are employed. The reaction conditions are summarized below:

---

Input temperature 330 DEG C.  
Pressure 1.16 bar  
Conversion 100%

---

The reaction product obtained consists of 10% by weight of liquid hydrocarbons and 90% by weight of gaseous reaction products. The gaseous products in turn contain 26% by weight of C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> and 28% by weight of C<sub>3</sub> H<sub>6</sub>.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## Claims

We claim:

1. A process for obtaining a crystalline ZSM-5 structural type zeolite of the hydrogen cation form directly which comprises reacting at from 100 DEG to 200 DEG C. in an aqueous solution under autogenous pressure in the absence of both alkali metal ions and quaternary nitrogen bases, and in the presence of a triamine, tetraamine and/or higher amine, an aqueous reaction mixture of SiO<sub>2</sub> and Al(OH)<sub>3</sub> formulated to have a SiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> molar ratio ##EQU2## which depends on the chain length LR and number of amine groups n of the amine employed, and an H<sub>2</sub> O/amine molar ratio of from 0.4 to 100 and an amine/Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub> molar ratio of from 5 to 400, and removing the amine from the zeolite pores by combustion.
  2. The process for obtaining a crystalline zeolite as recited in claim 1, wherein the aqueous solution has a concentration of triamine, tetraamine and/or higher amine of 10 to 70% by weight.
  3. The process for obtaining a crystalline zeolite as recited in claim 1, wherein reaction takes place at from 140 DEG to 170 DEG C.
  4. The process for obtaining a crystalline zeolite as recited in claim 1, wherein the aqueous solution has a concentration of triamine, tetraamine and/or higher amine of 40 to 60% by weight.
  5. The process for obtaining a crystalline zeolite as recited in claim 1, wherein reaction takes place for from 2 to 8 days.
  6. The process for obtaining a crystalline zeolite as recited in claim 3, wherein reaction takes place for from 1 to 4 days.
-

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑪ DE 3021580 A1

⑤① Int. Cl. 3:  
C 01 B 33/26  
B 01 J 29/08

②① Aktenzeichen: P 30 21 580.6  
②② Anmeldetag: 7. 6. 80  
④③ Offenlegungstag: 24. 12. 81

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Marosi, Laszlo, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Schlimper, Hans-Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 6720 Speyer, DE;  
Schwarzmann, Matthias, Dipl.-Chem. Dr., 6703  
Limburgerhof, DE; Stabenow, Joachim, Dipl.-Phys. Dr.,  
6940 Weinheim, DE

DE 3021580 A1

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Zeolithen und Verwendung derselben als Katalysatoren

DE 3021580 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zeolithen vom Struktur-  
typ ZSM-5 durch hydrothermale Kristallisation bei  
5 Temperaturen von 100 bis 200°C aus Mischungen von  
SiO<sub>2</sub> und Al(OH)<sub>3</sub> in Abwesenheit von Alkali in wäßri-  
gen Lösungen von Aminen, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Kristallisation in Gegenwart von Triaminen,  
Tetraminen und/oder höheren Aminen durchführt und  
10 dabei in der Reaktionsmischung in Abhängigkeit von  
der Kettenlänge L<sub>R</sub> und Zahl der Amingruppen n des  
verwendeten Amins ein SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Molverhältnis zwi-  
schen

$$15 \quad \frac{96 - \frac{20n}{L_R+4}}{\frac{20n}{L_R+4}} \quad \text{und} \quad \frac{96 - \frac{20n}{L_R+4}}{\frac{4n}{L_R+4}}$$

- 20 und die molaren Verhältnisse von H<sub>2</sub>O/Amin im Bereich  
von 0,4 bis 100 und Amin/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich von 5 bis  
400 einstellt.

2. Verfahren zur Herstellung von Zeolithen nach An-  
25 spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Ent-  
fernen der Aminkomponente die H-Form der Zeolithe  
gewinnt.
3. Verwendung von Zeolithen gemäß Anspruch 1 und 2 als  
30 Katalysatoren für die Umwandlung von Alkoholen und/  
oder Dialkyläthern in Olefine und/oder Aromaten. *h*

129/80 Gr/sk 06.06.1980

Verfahren zur Herstellung von Zeolithen und Verwendung derselben als Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithen vom Strukturtyp ZSM-5. Zeolithe des A-, X-, Y- und Mordenit-Typs haben eine große technische Bedeutung erlangt. Sie werden als Ionenaustauscher, Molekularsiebe und Katalysatoren technisch eingesetzt. Technische Verfahren, wie das katalytische und hydrierende Cracken von Kohlenwasserstoffen werden mit Zeolithkatalysatoren durchgeführt. Neuerdings gewinnen Zeolithe vom Typ ZSM-5 zunehmend an Interesse, z.B. für Reaktionen wie die Umwandlung von Methanol in Aromaten und/oder Olefine.

Zeolithe sind kristalline Silikate, insbesondere Alumino-silikate. Zur Herstellung von Aluminosilikatzeolithen werden reaktive  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausgangsmaterialien in Gegenwart von starken Basen hydrothermal zur Kristallisation gebracht. Als starke Basen verwendet man bei den bekannten Verfahren in der Regel Alkali- oder Erdalkalihydroxide oder quaternäre Stickstoff- oder Phosphorbasen, entweder allein oder in Mischungen miteinander.

Zeolithe vom Typ ZSM-5 wurden zuerst aus Mischungen von reaktivem  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch hydrothermale Kristallisation in Gegenwart von Tetrapropylammonium- und Natriumionen hergestellt (US-PS 3 702 886). Ein Nachteil dieser Synthesemethode besteht in der Verwendung von schwer zugänglichen quaternären Stickstoffbasen und darin, daß die Alkalikationen gegen andere Kationen ausgetauscht werden müssen, damit die katalytisch aktive Form entsteht. Es ist bekannt, daß die Alkaliionen nur durch einen besonders aufwendigen Ionenaustausch aus den Hohlräumen von ZSM-5 zu entfernen sind (DE-OS 24 42 240).

Die weitere Entwicklung der Synthese von Zeolithen vom ZSM-5-Typ war daher auf die Beseitigung der obengenannten Nachteile gerichtet. Man hat auch schon primäre Amine oder Diamine in Verbindung mit Alkali an Stelle der quaternären Stickstoffbasen bei der Herstellung von ZSM-5-artigen Zeolithen verwendet. Diese bekannten Verfahren sind in DE-OS 24 42 240, 28 17 575 und 28 17 576 beschrieben. Ein gemeinsames Merkmal dieser Herstellungsverfahren besteht darin, daß auch diese Synthese in Gegenwart von Alkaliionen erfolgt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, aus billigen Ausgangsmaterialien neue, katalytisch aktive Zeolithe zu synthetisieren, die in Na-freier Form entstehen und daher ohne vorangehenden Ionenaustausch, allenfalls nach einer einfachen Kalzinierung, direkt als Katalysatoren eingesetzt werden können.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Zeolithen vom Strukturtyp ZSM-5, durch hydrothermale Kristallisation bei Temperaturen von 100 bis 200°C aus Mischungen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}(\text{OH})$  in Abwesenheit von Alkali in wäßrigen Lösungen von Aminen, indem man die Kristallisation in Gegenwart von Triaminen, Tetraaminen und/oder höheren Aminen durchführt und dabei in der Reaktionsmischung in Abhängigkeit von der Kettenlänge  $L_R$  und Zahl der Amingruppen  $n$  des verwendeten Amins ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis zwischen

$$96 - \frac{20 n}{L_R + 4} \quad \text{und} \quad 96 - \frac{20 n}{L_R + 4}$$


---


$$\frac{20 n}{L_R + 4} \quad \text{und} \quad \frac{4 n}{L_R + 4}$$



und die molaren Verhältnisse von  $H_2O/Amin$  im Bereich von 0,4 bis 100 und  $Amin/Al_2O_3$  im Bereich von 5 bis 400 einstellt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft in Gegenwart von organischen Aminen, die eine wesentlich schwächere Basizität als Alkali oder quaternäre Stickstoffbasen aufweisen, z.B. Dipropylentriamin, Dihexamethylentriamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder in Gegenwart von Mischungen dieser Amine durchgeführt. Die  $SiO_2/Al_2O_3$ -Verhältnisse variieren dabei in charakteristischer Weise gemäß der obengenannten Formel.

- 15 Durch Entfernen der Aminkomponente kann man in einfacher Weise die H-Form der Zeolithe gewinnen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung besteht darin, daß man die erfindungsgemäß hergestellten Zeolithe, insbesondere deren H-Form als Katalysatoren für die Umwandlung von Alkoholen und/oder Dialkyläthern in Olefine und/oder Aromaten verwendet.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man Mischungen von reaktivem  $SiO_2$ , wie pyrogene Kieselsäure (Aerosil) und aktivem Aluminiumoxid, beispielsweise frisch gefälltem  $Al(OH)_3$ , in Gegenwart von organischen Triaminen, Tetraminen oder höher kondensierten Aminen unter hydrothermalen Bedingungen bei Temperaturen von 100 bis 200°C, insbesondere 140 bis 170°C kristallisieren. Die Konzentration der wäßrigen Aminlösungen sollte zweckmäßig im Bereich von 10 bis 70, insbesondere zwischen 40 bis 60 % betragen.

- Man kann das Aluminium auch teilweise durch andere dreiwertige Elemente, insbesondere Bor und/oder Eisen, ersetzen. Der Einbau von Bor in das Kristallgerüst wird

durch Verschiebung der d-Werte der Röntgenbeugungslinien nach kleineren Werten angezeigt.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen  
5 Verfahrens besteht darin, daß man eine Reaktionsmischung aus  $\text{SiO}_2$  und Aluminiumoxid bzw. -hydroxid oder deren natriumfreie Vorläufer in dem oben angegebenen Verhältnis mischt und dann in einer wäßrigen Aminlösung 2 Stunden  
10 bis 8 Tage auf Temperaturen zwischen 100 und 200°C, vorzugsweise 1 bis 4 Tage auf Temperaturen von 140 bis 170°C unter ihrem Eigendruck erhitzt. Die so hergestellten Zeolithen enthalten in der Regel größere Mengen des verwendetenamins in den intrakristallinen Poren eingelagert. Dieses Amin kann beispielsweise durch Verbrennen aus den Poren  
15 entfernt werden, wobei die katalytisch aktive Wasserstoffform gebildet wird.

Es ist zweckmäßig, die Mutterlauge ganz oder teilweise wieder zur Herstellung von neuem Zeolith einzusetzen.

20 Die nachfolgende Tabelle 1 gibt den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Kettenlänge des verwendetenamins und dem maximalen Gehalt an Aluminium in der Kristallsatmischung als Ergebnis der Kristallisationsversuche  
25 wieder.

30

35

	35	30	25	20	15	10	5
		$L_R (\text{\AA})$	$96 \frac{20 n}{L_R + 4}$	$96 \frac{20 n}{L_R + 4}$	$\frac{4 n}{L_R + 4}$	Kristallisations- versuche mit $\text{SiO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis	Produkt
Triethylentetramin		13,4	19,9	99,5		15 23 90 120	amorph ZSM-5 ZSM-5 ZBM-30
Diethylentriamin		9,4	20,3	101,5		23 100	ZSM-5 ZSM-5 und ZBM-30
Dihexamethylentriamin		20	37,4	187		40 160	ZSM-5 ZSM-5
Dipropylentriamin		12	24,6	123		28 60	ZSM-5 ZSM-5
Propylendiamin		6,7	24,7	123,5		15 25 70 100	Ferrierit ZSM-5 ZSM-5 ZBM-30 und ZSM-5
						150	ZBM-30

Beispiel 1

In 1200 g 50 %ige Dipropylentriaminlösung werden 101 g Aerosil und frisch gefälltes  $\text{Al}(\text{OH})_3$  eingetragen. Das  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wird aus 49 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  durch Fällern mit Ammoniak hergestellt. Die Mischung wird dann so lange gerührt, bis sie homogen ist und anschließend 7 Tage in einem Stahlautoklaven auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt. Das kristalline Produkt wird filtriert, gewaschen und bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet. Laut Röntgenanalyse besteht es aus gut kristallisiertem Aluminiumzeolith vom Pentasil-Typ.

Beispiel 2

Es werden Mischungen von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  hergestellt und in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise 101 g  $\text{SiO}_2$  und dem jeweiligen  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis entsprechende Menge  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in 1200 g 50 %iger Aminlösung 7 Tage bei  $170^\circ\text{C}$  hydrothermal behandelt. Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung, Kristallisationsbedingungen und das Ergebnis der Versuche sind in der Tabelle 2 zusammengestellt:

	R	Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Produkt
25	Dipropylentriamin	20 26 60	amorph ZSM-5 ZSM-5
	Diexamethylentriamin	40 160 6000	ZSM-5 ZSM-5 ZBM-30
30	Triethylentetramin	22 90 reines $\text{SiO}_2$	ZSM-5 ZSM-5 ZBM-30
35	Diethylentriamin	23 100	ZSM-5 ZSM-5 und ZBM-30

Beispiel 3

Es wurde eine Mischung aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{B(OH)}_3$  hergestellt und in einer 50 %igen Triethylentetraminlösung 7 Tage bei  $170^\circ\text{C}$  hydrothermal behandelt.

In 1200 g 50 %ige Triethylentetraminlösung werden 100 g Aerosil und 60 g Borsäure eingetragen. Die Mischung wird dann so lange gerührt bis sie homogen ist und anschließend 7 Tage in einem Stahlautoklaven auf  $170^\circ\text{C}$  erhitzt. Das Produkt wird filtriert, gewaschen und getrocknet. Laut Röntgenanalyse besteht es aus gut kristallisiertem Borzeolith. Das  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Produkt beträgt 24.

Beispiel 4

100 g des in Beispiel 2 mit Hilfe von Triethylentetramin erhaltenen Zeoliths,  $\text{Si}/\text{Al}_2 = 22$ , werden mit Böhmit zu 1 mm-Strängen verarbeitet. Der Zeolithgehalt der Stränge beträgt 65 Gew.-%. 20 g des erhaltenen Produkts werden als Katalysator in einem Durchflußreaktor eingebaut und die Aktivität in der Umwandlung von Methanol in Olefine getestet.

## Herstellung von Olefinen aus Methanol

Methanol mit einem Wassergehalt von 75 Gew.-% wird bei  $330^\circ\text{C}$  über den Katalysator geleitet. Die Belastung beträgt 360 g Lösung/h und 20 g Katalysator. Die Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Eingangstemperatur	$330^\circ\text{C}$
Druck	1,16 bar
Umsetzung	100 %

Das erhaltene Reaktionsprodukt hat folgende Zusammensetzung:

10 Gew.-% flüssige Kohlenwasserstoffe und 90 Gew.-% gasförmige Reaktionsprodukte, bezogen auf eingesetztes  $\text{CH}_2$ . Die gasförmigen Produkte enthalten 26 Gew.-%  $\text{C}_2\text{H}_4$  und 28 Gew.-%

5  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

10

15

20

25

30

35